

聚合物钻井废液的处理研究

袁志平¹ 方曦² 黄志宇³ 张太亮³

(1. 川庆钻探工程有限公司钻采工艺技术研究院; 2. 川庆钻探工程有限公司国际工程公司; 3. 西南石油大学化学化工学院)

摘要 文章采用化学处理方法对聚合物钻井废液进行处理,先对其进行破胶混凝处理,再固液分离,最后固化处理。通过对几种主要处理剂的加量以及配伍性的研究,得出最优处理配方,经最优配方处理后的固化物浸出液监测指标均较好,其中色度、pH 值及 COD 监测指标均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,减少了聚合物钻井废液对环境的污染。

关键词 聚合物钻井废液 破胶 混凝 固化

0 引言

聚合物钻井废液包括钻井废泥浆和钻井污水,聚合物钻井废液是稳定的胶体体系,含有大量的悬浮物、有机污染物、粘土、可溶性无机物和少量油等,这些污染物被稳定的胶体体系包裹,常规的处理方法很难将污染物质全部清除^[1]。聚合物钻井废液的特点:主要污染指标为 COD、石油类、固含量、一定量的有毒重金属离子等,废液均表现为粘稠状胶体,废液中聚合物含量高,COD、石油类污染物浓度超标严重,废液具有较高的粘度和稳定性^[2]。

要实现聚合物钻井废液无害化处理,从可操作性和经济性的角度考虑,必须先破坏废液的胶体结构,使其失去稳定性,从而使其中的粘土、高分子材料及其它有机物从体系中分离出来,辅助机械手段实现固液分离^[3]。分离出的液相回用或达标排放,固相采用水泥基固化进行无害化处理。

1 聚合物钻井废液处理工艺

1.1 实验主要药品

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (工业级)、 AlCl_3 (工业级)、 CaCl_2 (工业级)、 H_2SO_4 (浓)、PJJ、PJJ-1、PJJ-2、PAC、 FeCl_3 (工业级)、PFS、PAS (水剂)、HNJ-1 (水剂)、HNJ-2 (粉剂)、ASNG (工业级)、PAM (工业级)、CPAM (工业级)、PHP (工业级)、ASG (工业级)。其中 PJJ、PJJ-1、PJJ-2 为破胶剂,HNJ-1 (水剂)、HNJ-2 (粉剂)、PAS (水剂)、PAC、 FeCl_3 为混凝剂。

1.2 破胶实验研究

1.2.1 破胶剂筛选与评价

取定量聚合物钻井废液,在浓度恒定为 6000

mg/L 的情况下,加入不同破胶剂,搅拌均匀后,倒入离心管(转速 2000 r/min),在室温下离心 5 min 后考察其出水率(离心出水体积与废液的体积比)、水色、COD、固体的含水率(加热恒重计算)等指标。结果见图 1,破胶剂代号 1~9 分别表示 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 CaCl_2 、 H_2SO_4 (浓)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (浓)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (浓) + AlCl_3 、PJJ-1、PJJ-2、PJJ。

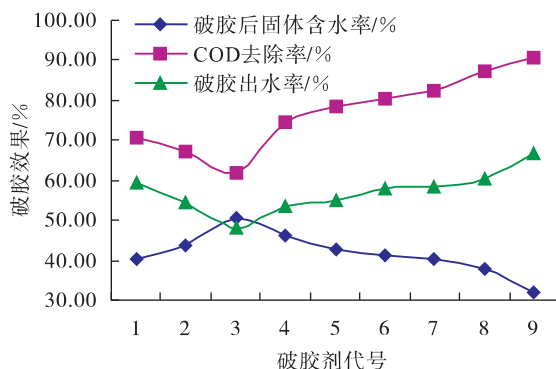


图 1 破胶剂效果对比

由图 1 可知,在实验条件相同的情况下,不同破胶剂的破胶效果不同,其中破胶剂 PJJ 的破胶出水率最高,达到 66.8%;COD 去除率也最好,达到 93.17%。从实验现象可知,破胶剂 PJJ 的水色较好,其水色近于无色透明。破胶剂 PJJ 以铝盐、铁盐、有机阳离子表面活性剂为原料,经聚合而成有机高分子聚合物。其分子结构中含有高价金属阳离子和有机聚阳离子电解质,能很好地破坏钻井液的胶体稳定体系,同时破胶剂 PJJ 还兼具脱色、吸附桥联等功能,有利于破胶后的废钻井液形成固相颗粒粒径大的非均相混合物,便于固液两相分离。因此,在以下实验研究中选用 PJJ 作破胶剂^[4]。

1.2.2 破胶剂 PJJ 加量的影响

对于上述实验所确定的破胶剂 PPJ, 分别加入 1000 mg/L、2000 mg/L、4000 mg/L、6000 mg/L、8000 mg/L、10000 mg/L、12000 mg/L 破胶剂 PJJ, 对聚合物钻井废液进行破胶处理。其结果见图 2。

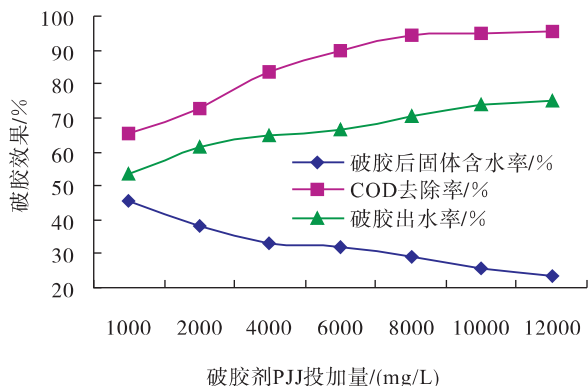


图2 不同浓度下破胶剂 PJJ 的破胶效果

由图 2 可知,随着 PJJ 加量的增加,上层水相的透明程度有所提高、COD 去除率进一步增加,去除率达到 93.8% 左右;离心后固体含水率降低,当 PJJ 加量在 8000~12000 mg/L 时,其各指标变化不大,说明在此加量范围内,PJJ 对废钻井液有较完整的破胶。因此,选择破胶剂 PJJ 加量为 8000 mg/L。

2 混凝实验研究

2.1 混凝剂的筛选

取破胶分离后水相 100 mL,分别加入 3000 mg/L 的 PAC、FeCl₃、PFS、PAS(水剂)、HNJ-1(水剂)、HNJ-2(粉剂)6 种混凝剂,在室温下进行混凝处理。考察混凝后水色、絮体大小、沉降速度、COD 去除率等因素。结果见图 3,混凝剂代号 1~6 分别表示 PAC、FeCl₃、PFS、PAS(水剂)、HNJ-1(水剂)、HNJ-2(粉剂)。

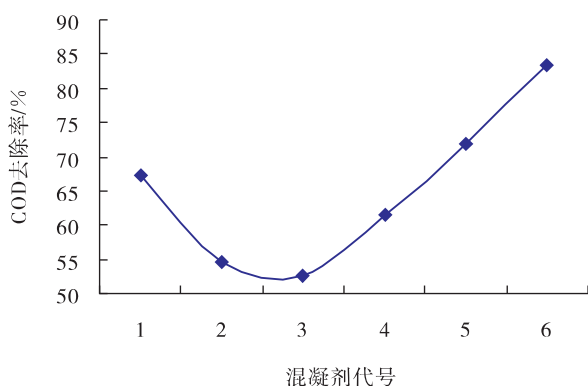


图3 不同混凝剂对 COD 去除率影响

由图 3 可知,相同的情况下,混凝剂 HNJ-2(粉

剂)的处理效果最好,混凝剂 HNJ-2(粉剂)以铝盐、硅酸盐、硼酸盐为主料,铁盐、有机阳离子高分子为辅料,经聚合而成的无机-有机高分子混凝剂,其分子量大,分子中具有高价离子和直链碳氢化合物,在处理过程中既起到无机高分子的混凝作用,又起到有机高分子的絮凝作用,能够形成多点吸附和卷扫污染物的综合效果,具有很好的电中和作用、吸附架桥和脱色功能。因此其 COD 去除率最高,达到 83%,絮体较大、沉降速度较快,水质透明。

2.2 混凝剂加量对混凝效果的影响

取 100 mL 水相,分别加入浓度为 1000、2000、3000、4000、4500、5000 mg/L 的混凝剂 HNJ-2(粉剂),室温下考察其混凝效果。结果见图 4。

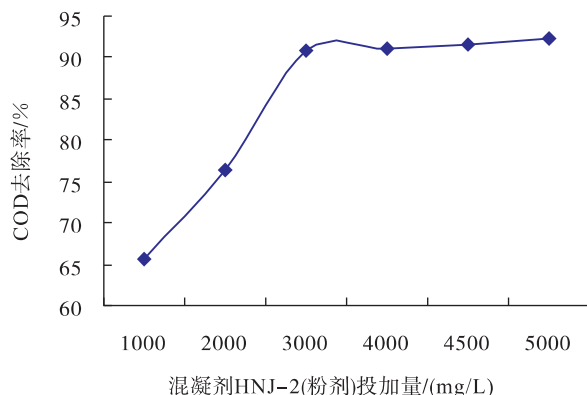


图4 HNJ-2(粉剂)加量对 COD 去除率的影响

由图 4 可知,在相同实验条件下,随着混凝剂 HNJ-2(粉剂)量的增加,混凝效果变好,混凝剂 HNJ-2(粉剂)增至 3000 mg/L 以上时,其 COD 去除率较高,达 90% 以上。再继续增加,COD 去除率变化不大。因此,混凝剂 HNJ-2(粉剂)加量为 3000 mg/L 左右。

混凝剂 HNJ-2(粉剂)的混凝过程可以分为凝聚和絮凝,凝聚过程主要是通过加入混凝剂 HNJ-2(粉剂)与水中已经破胶分离的细小颗粒接触,利用其大分子量及网状结构,使细小的颗粒物质被混凝剂 HNJ-2(粉剂)吸附架桥形成相互凝聚的絮体,在一定的水力作用下,絮体颗粒之间相互接触进一步长大形成粗大而致密的沉降絮体,实现絮体与液体的快速分离。混凝剂 HNJ-2(粉剂)的凝聚与絮凝两个阶段间隔是瞬时的,几乎同时发生^[5]。

2.3 助凝剂加量对混凝效果的影响

聚合物钻井废液破胶分离水,由于含有很多微小颗粒,单纯的混凝剂很难达到良好的处理效果,且由于破胶出水已澄清透明,缺乏混凝的凝聚中心,导致形成的絮体松散而影响其沉降性能。研究中考虑混

凝助剂的复配使用,以提高其作用效果和分离效率。

取破胶分离后水样 100 mL,加入 3000 mg/L 混凝剂 HNJ-2(粉剂),调节 pH=8~9,分别加入助凝剂 ASNG 各 5、10、15、20、25、30 mg/L,在室温下进行混凝处理。考察混凝后絮体沉降速度、大小、水质、COD 去除率等。结果见图 5。

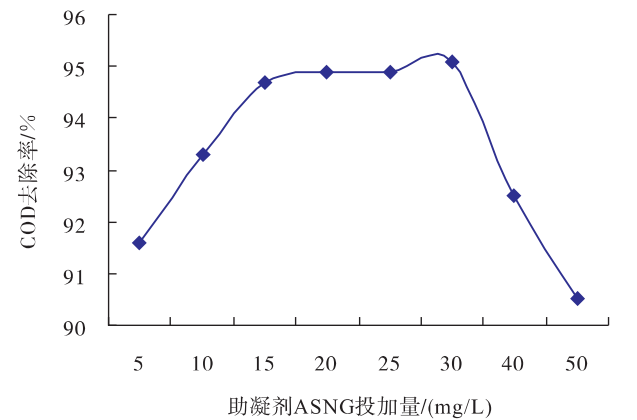


图 5 ASNG 加量对 COD 去除率的影响

由图 5 可知,随着助凝剂 ASNG 加量的增加,COD 去除率先增加,后减小,当 ASNG 量增加到 30 mg/L 时,COD 去除率陡然下降。由于 ASNG 为有机处理剂,分子量较大,从有机高分子絮凝机理出发,加量过大将会影响处理效果,同时增加有机物污染程度。因此 ASNG 加量选择 15~30 mg/L 时 COD 去除率最高。

3 固化实验研究

固化对象:主要针对密度高于 1.2 g/cm³ 和通过低密度泥浆破胶机械分离装置分离后的废泥浆。

固化法是向废钻井液中加入固化剂,使其转化为土壤或胶结强度很大的固体就地填埋或作他用^[4]。该方法能够消除废钻井液中的金属离子和有机物对水体、土壤和生态环境的影响和危害。这种方法目前被认为是一种比较有效的治理聚合物钻井废液污染方法,通过测定固化物浸出液的各种指标,判断该废液是否达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

3.1 固化剂筛选及效果影响

采用四种不同的固化主剂进行固化实验研究,实验选用的固化主剂:水泥(32.5)、水泥(42.5)、SBL(工业级)、石灰;固化助剂:速凝剂 SNJ(工业级)、氧化剂 YHJ(工业级)、催化剂 CHJ(自制)。在固化助剂加量一定的情况下,考察固化物浸出液的色度、pH 值、COD 等指标。结果见表 1。

表 1 固化主剂对固化效果的影响				
固化主剂	色度/倍	pH 值	COD/(mg/L)	固化物强度/(MPa)
水泥(32.5)	5	9~10	144.8	0.8
水泥(42.5)	5	9~10	141.2	0.8
SBL(工业级)	10	10~11	246.7	0.4
石灰	10	10~11	215.6	0.5

由表 1 可知,不同的固化主剂,其固化效果不同,其中水泥基主料进行固化,其浸出液指标检测结果均好于其它两种原料主剂。同时水泥(32.5)与水泥(42.5)固化效果相似,而水泥(42.5)价格相对较高,因此现场可以选择水泥(32.5)为主固化原料,复合固化助剂进行固化效果更好。

3.1.1 水泥(32.5)加量对固化效果影响

实验条件:固化助剂加量一定时,改变水泥(32.5)加量,考察固化物的强度、浸出液指标,结果见表 2。

表 2 水泥(32.5)加量对固化效果的影响				
加量/%	COD/(mg/L)	色度/倍	pH 值	强度/(MPa)
4	208.7	15	7~8	0.2
6	147.8	5	8~9	0.7
8	138.6	1	9~10	0.8
10	132.1	1	10~11	1.0
12	130.3	1	11 以上	1.2

由表 2 可知,水泥(32.5)量增加,COD、色度减小,固化体强度增大,但对于 pH 值,水泥加量达到一定值时,会超出排放标准。因此选择水泥(32.5)加量为 6%~8%较适宜。

3.1.2 速凝剂 SNJ 加量对固化效果的影响

实验条件:固化主剂水泥(32.5)加量为 6%,固化助剂 CHJ 及 YHJ 加量一定时,改变 SNJ 加量,考察固化物的强度、浸出液指标,结果见表 3。

表 3 SNJ 加量对固化效果的影响				
加量/%	COD/(mg/L)	色度/倍	pH 值	强度/(MPa)
2	208.7	5	5~6	0.5
3	134.4	1	7~8	0.8
4	121.3	1	8~9	0.9
5	118.2	1	10~11	1.1
6	117.6	1	11 以上	1.1

由表 3 可知,SNJ 加量不同,固化效果不同,随着 SNJ 加量增加,固化效果变好,当加量增加到 3% 以上时,固化物的浸出液各指标均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。因此可以选择 SNJ 加量为 3%~4% 最适宜。

3.1.3 氧化剂 YHJ 加量对固化效果的影响

实验条件:固化主剂水泥(32.5)加量为 6%,固化助剂 SNJ 加量为 3%,CHJ 加量一定时,改变 YHJ 加量,考察固化物的强度、浸出液指标,结果见表 4。

表 4 YHJ 加量对固化效果的影响

加量/ %	COD/ (mg/L)	色度/ 倍	pH 值	强度/ (MPa)
0.1	189.1	5	10~11	0.5
0.3	125.7	1	8~9	0.8
0.5	123.5	1	8~9	0.8
0.7	121.2	1	8~9	0.8
0.9	121	1	8~9	0.8

由表 4 可知,随着氧化剂 YHJ 加量的增加,固化效果不同,当加量增加到 0.3% 以上时,各项指标变化不大,因此可以选择 YHJ 加量为 0.3%~0.5% 最合适。

3.1.4 催化剂 CHJ 加量对固化效果的影响

实验条件:固化主剂水泥(32.5)加量为 6%,固化助剂 SNJ 加量为 4%、YHJ 加量为 0.5%。改变 CHJ 加量,考察固化物的强度、浸出液指标,结果见表 5。

表 5 CHJ 加量对固化效果的影响

加量/ (mg/L)	COD/ (mg/L)	色度/ 倍	pH 值	强度/ (MPa)
5000	258.7	5	10~11	0.5
8000	187.6	5	9~10	0.7
10000	141.5	1	9~10	0.8
15000	135.2	1	8~9	0.8
20000	132.3	1	8~9	0.9

由表 5 可知,随着 CHJ 加量的改变,其固化效果不同,加量达到 10000 mg/L 时,固化物强度、色度、pH 值均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。当加量超过 10000 mg/L 时,COD 值基本不变,因此,可以选择 CHJ 加量为 10000 mg/L 左右最适宜。

3.2 最优化配方的固化效果实验

以上述实验所确定的最优化配方进行固化实验,考察其初凝、终凝时间、浸出液色度、pH 值、COD 等

指标,结果见表 6。

表 6 固化优化配方实验效果

初凝 时间/h	终凝 时间/h	色度/倍	pH 值	COD/ (mg/L)
5~6	16~20	5	8~9	115.6

由表 6 可知,采用最优化固化配方处理的固化聚合物钻井废泥浆,其固化物浸出液监测指标均较好,其中色度、pH 值及 COD 监测指标均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

4 结 论

由以上实验可知,聚合物废弃钻井液处理的最优实验条件为:破胶剂 PJJ 加量为 8000 mg/L;混凝剂 HNJ-2 加量在 3000 mg/L 左右;助凝剂 ASNG 加量在 15~30 mg/L;水泥(32.5)为主固化原料,其加量为 6%~8%;SNJ 加量在 3%~4%;YHJ 加量为 0.3%~0.5%;CHJ 加量为 10000 mg/L 左右,且在最优条件下处理后的聚合物废弃钻井液均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

通过大量的性能评价实验以及最优化配方的效果实验得出如下结论:

- ◆ 采用破胶混凝的化学方法对聚合物钻井废液进行固液分离;
- ◆ 对固体部分采取固化处理,结果表明:其固化物浸出液监测指标均较好,其中色度、pH 值及 COD 监测指标均能达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

参 考 文 献

[1] 冀忠伦,周立辉,任建科,等.长庆低渗透油田废弃钻井液处理探讨[J].油气田环境保护,2009,19(3):28-30.

[2] 赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43-48.

[3] 李凡修,辛焰,陈武.含油污泥脱水性能试验[J].环境污染与防治,2001,23(3):105-106.

[4] 赵玉鹏,李性伟,吴大军,等.油田采出液中含油污泥无害化处理研究[J].石油规划设计,1999,10(2):29-31.

[5] 孟苗,闫光绪,郭绍辉.辽河油田废弃钻井液处理技术[J].钻井液与完井液,2008,25(1):57-60.

(收稿日期 2010-03-15)

(编辑 袁立凡)